

Szekely, Peter

From: Releford, Carol
Sent: Monday, March 03, 2003 7:32 AM
To: Szekely, Peter
Subject: 12-327897.jaa



12-327897.jaa.pdf

ood Morning Peter,

Here's a copy of the Translation that you requested. For S/N 09/825,191. Your copy of the Patent is ready for pick-up in the Translation Branch.

Thanks,

12-327897.jaa

MACHINE-ASSISTED TRANSLATION (MAT):

(19)【発行国】
日本国特許庁 (JP)

(19)[ISSUINGCOUNTRY]
Japan Patent Office (JP)

(12)【公報種別】
公開特許公報 (A)

Laid-open (Kokai) patent application number
(A)

(11)【公開番号】
特開 2000-327897
(P2000-327897
A)

(11)[UNEXAMINEDPATENTNUMBER]
Unexamined-Japanese-Patent No. 2000-
327897 (P2000-327897A)

(43)【公開日】
平成12年11月28日 (20
00.11.28)

(43)[DATEOFFIRSTPUBLICATION]
November 28, Heisei 12 (2000.11.28)

(54)【発明の名称】
難燃性ポリカーボネート樹脂組
成物

(54)[TITLE]
Flame-retardant polycarbonate resin
composition

(51)【国際特許分類第7版】
C08L 69/00
C08K 5/42
5/43
5/523
/(C08L 69/00
83:04
27:12
21:00)

(51)[IPC]
C08L69/00
C08K 5/42
5/43
5/523
/(C08L69/00
83:04
27:12
21:00)

【FI】
C08L 69/00
C08K 5/42
5/43
5/523

[FI]
C08L69/00
C08K 5/42
5/43
5/523

【審査請求】 未請求

[EXAMINATIONREQUEST] UNREQUESTED

【請求項の数】 11

[NUMBEROFCLAIMS] 11

【出願形態】 OL	[Application form] OL
【全頁数】 19	[NUMBER OF PAGES] 19
(21) 【出願番号】 特願平 11-143840	(21) [APPLICATION NUMBER] Japanese Patent Application No. 11-143840
(22) 【出願日】 平成 11 年 5 月 24 日 (1999. 5. 24)	(22) [DATE OF FILING] May 24, Heisei 11 (1999. 5.24)
(71) 【出願人】	(71) [PATENTEE/ASSIGNEE]
【識別番号】 396001175	[ID CODE] 396001175
【氏名又は名称】 住友ダウ株式会社	K.K., Sumitomo Dow
【住所又は居所】 東京都中央区日本橋二丁目 15 番 3 号	[ADDRESS]
(71) 【出願人】	(71) [PATENTEE/ASSIGNEE]
【識別番号】 000004237	[ID CODE] 000004237
【氏名又は名称】 日本電気株式会社	NEC Corp.
【住所又は居所】 東京都港区芝五丁目 7 番 1 号	[ADDRESS]
(72) 【発明者】	(72) [INVENTOR]
【氏名】 佐藤 一郎	Sato Ichiro
【住所又は居所】 大阪府高槻市塚原二丁目 10 番 1 号 住友ダウ株式会社内	[ADDRESS]

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 四之宮 忠司

Shinomiya Tadashi

【住所又は居所】

[ADDRESS]

大阪府高槻市塚原二丁目10番
1号 住友ダウ株式会社内

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 梅山 哲

Umeyama Satoru

【住所又は居所】

[ADDRESS]

大阪府高槻市塚原二丁目10番
1号 住友ダウ株式会社内

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 位地 正年

Masatoshi Ichi

【住所又は居所】

[ADDRESS]

東京都港区芝五丁目7番1号
日本電気株式会社内

(72)【発明者】

(72)[INVENTOR]

【氏名】 芹澤 慎

Serizawa Shin

【住所又は居所】

[ADDRESS]

東京都港区芝五丁目7番1号
日本電気株式会社内 Tokyo Minato-ku Grass 5-7-1
NEC Corp.

【テーマコード (参考)】

[Theme code (reference)]

4J002

4J002

【Fターム (参考)】

[F term (reference)]

4J002 AC065 BB065 BB075 4J002AC065BB065BB075BB155BD154BD164
BB155 BD154 BD164 BF035 BF035BG045BN125BN165BN175BP015CD19
BG045 BN125 BN165 BN175 5CF105CF165CG011CG021CG031CJ005CLO

BP015 CD195 CF105 CF165 95CP033CP053CP175CQ012EU027EV237EV
 CG011 CG021 CG031 CJ005 257EW046FA040FD010FD020FD050FD060F
 CL095 CP033 CP053 CP175 D070FD090FD100FD132FD133FD136FD160
 CQ012 EU027 EV237 EV257 GQ00
 EW046 FA040 FD010 FD020
 FD050 FD060 FD070 FD090
 FD100 FD132 FD133 FD136
 FD160 GQ00

(57)【要約】 (修正有)

(57)[SUMMARY] (Amended)

【解決手段】

ポリカーボネート樹脂 (A) 100重量部に対し、式1に示す燐系難燃剤 (B) 5～15重量部、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機置換基中に芳香族基を持つシリコン化合物 (C) 0.05～8重量部、繊維形成型の含フッ素ポリマー (D) 0.05～5重量部およびエラストマー (E) 0.5～10重量部、またはこれらに更に芳香族スルホイミド、芳香族スルホンスルホン酸、パーフルオロアルカンスルホン酸および芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩の中から選択される1種もしくはそれ以上の有機アルカリ金属塩 (F) を0.5重量部以下、を配合した難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。式1：

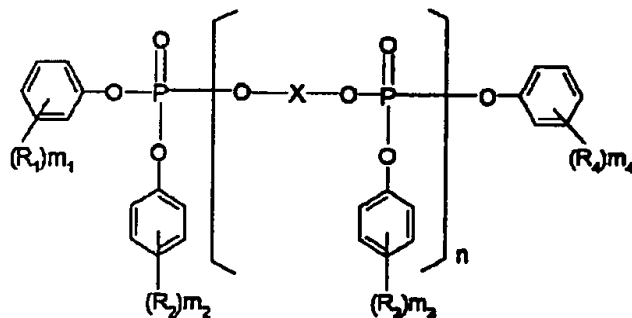
[SOLUTION]

100 weight-parts of polycarbonate resin (A), 5 to 15 weight-parts of phosphorus flame-retardant (B) shown to Formula 1, 0.05 to 8 weight-parts of silicone compound (C) of which a main chain is a branched structure and has an aromatic group in the organic substituent contained, 0.05 to 5 weight-parts of fiber-forming fluorine-containing polymer (D) and 0.5 to 10 weight-parts of elastomer (E), or further

0.5 weight-parts or less of one or more kinds of organic alkali-metal-salt (F) selected from the alkali metal salts of an aromatic sulfoimide, an aromatic sulfonesulfonic acid, a perfluoro alkane sulfonic acid, and an aromatic sulfonic acid

are compounded.
 Flame-retardant
 composition.
 Formula 1 :

polycarbonate resin



(Xはフェニル基、を表し、R₁ ~ R₄はC ~ アルキル基、m ~ m は0 ~ 2、nは1 ~ 5)

(X expresses a phenyl group.)
R1-R4 is a C1-3 alkyl group, m1-m4 are 0-2, n is 1-5.

【効果】

燐系難燃剤の添加による衝撃強度の著しい低下を改善し、難燃性、衝撃強度の両立を達成し、超薄肉成形品用途へ好適に使用可能。

[EFFECTS]

A remarkable reduction of the impact resistance owing to addition of a phosphorus flame-retardant is improved, coexistence of a flame retardance and an impact resistance is attained, it is suitably useable to an ultra thin molding application.

【特許請求の範囲】

[CLAIMS]

【請求項1】

ポリカーボネート樹脂 (A) 100重量部に対し、下記一般式1に示す燐系難燃剤 (B) 5 ~ 15重量部、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機置換基中に芳香族基を持つシリコン化合物 (C) 0.05 ~ 8重量部、繊維形成型の含フッ素ポリマー (D) 0.05 ~ 5重量部およびエラストマー (E) 0.5 ~ 10重量部を配合してなることを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

一般式1:

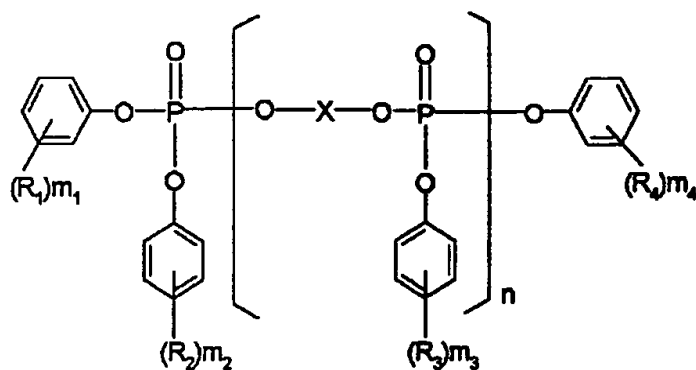
【化1】

[CLAIM 1]

A flame-retardant polycarbonate resin composition, in which 100 weight-parts of polycarbonate resin (A), 5 to 15 weight-parts of phosphorus flame-retardant (B) shown in the following general formula 1, 0.05 to 8 weight-parts of silicone compound (C) of which a main chain is a branched structure and which have an aromatic group in the organic substituent contained, 0.05 to 5 weight-parts of fiber-forming fluorine-containing polymer (D)s and 0.5 to 10 weight-parts of elastomer (E) are compounded.

General formula 1:

[COMPOUND 1]

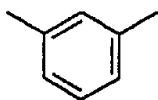


式中、Xは

【化2】

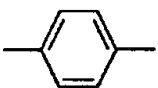
In the Formula, it is X.

【COMPOUND 2】



【化3】

【COMPOUND 3】

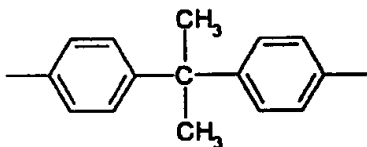


または、

【化4】

or

【COMPOUND 4】



を表し、 $R_1 \sim R_4$ および $m_1 \sim m_4$ はそれぞれ炭素数 1～3 のアルキル基および 0～2 の整数を表わし、同一あるいは異なっているいてもよい。 n は 1～5 の整数を表わす。

【請求項 2】

燐系難燃剤 (B) の配合量が 6～14 重量部、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機置換基中に芳香族基を持つシリコン化合物 (C) の配合量が 0.1～5 重量部、繊維形成型の含フッ素ポリマー (D) の配合量が 0.05～1 重量部およびエラストマー (E) の配合量が 1～8 重量部である請求項 1 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 3】

燐系難燃剤 (B) が、下記一般式 2 に示される化合物である請求項 1 または 2 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。
一般式 2 :

【化 5】

This is expressed, $r1-R4$ and $m1-m4$ express an alkyl group with carbon numbers from 1 to 3 and the integer of 0-2, respectively, it may be the same or different.

n expresses the integer of 1-5.

【CLAIM 2】

The flame-retardant polycarbonate resin composition of Claim 1 of 6 to 14 weight-parts of the compounding quantity of phosphorus flame-retardant (B)

, 0.1 to 5 weight-parts of the compounding quantity of Silicone compound (C) of which a principal chain is a branched structure and which has an aromatic group in the organic substituent contained, 0.05 to 1 weight-part of the compounding quantity of fiber-forming fluorine-containing polymer (D), and 1 to 8 weight-parts of the compounding quantity of elastomer (E)

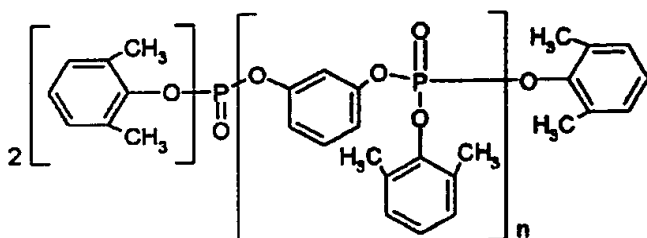
【CLAIM 3】

Phosphorus flame-retardant (B) is the compound shown by the following general formula 2.

The flame-retardant polycarbonate resin composition of Claim 1 or 2.

General formula 2 :

【COMPOUND 5】



式中 n は 1 ～ 5 の整数を表わす。 In the Formula, n expresses the integer of 1-5.

【請求項 4】

燐系難燃剤 (B) が、下記一般式 3 に示される化合物である請求項 1 または 2 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

一般式 3 :

【化 6】

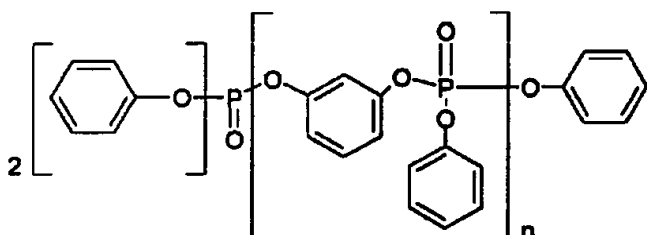
[CLAIM 4]

Phosphorus flame-retardant (B) is the compound shown by the following general formula 3.

The flame-retardant polycarbonate resin composition of Claim 1 or 2.

General formula 3 :

[COMPOUND 6]



式中 n は 1 ～ 5 の整数を表わす。 In the Formula, n expresses the integer of 1-5.

【請求項 5】

主鎖が分岐構造でかつ含有する有機置換基中に芳香族基を持つシリコン化合物 (B) が、式 $\text{RSiO}_{1.5}$ の単位 (T 単位) および/または式 $\text{SiO}_{2.0}$ の単位 (Q 単位) を全体のシロキサン

[CLAIM 5]

A flame-retardant polycarbonate resin composition of Claim 1 or 2, in which silicone compound (B) of which a main chain is a branched structure and which has an aromatic group in the organic substituent contained contains 20 mol% or more of the unit of a formula $\text{RSiO}_{1.5}$ (T unit)

単位 ($R_{3-0}SiO_{2-0.5}$) に対して 20 mol% 以上含有することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。(R は有機置換基を表わす。)

【請求項 6】

主鎖が分岐構造でかつ含有する有機置換基中に芳香族基を持つシリコン化合物 (B) が、含有される有機置換基のうち芳香族基が 20 mol% 以上であることを特徴とする請求項 1 または 2 あるいは請求項 5 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 7】

主鎖が分岐構造でかつ含有する有機置換基中に芳香族基を持つシリコン化合物 (B) が、含有される有機置換基のうち芳香族基がフェニル基であり、残りがメチル基であり、また末端基がメチル基、フェニル基、水酸基、アルコキシ基の内から、選ばれた 1 種、またはこれらの 2 種から 4 種までの混合物であることを特徴とする請求項 1 または 2 あるいは請求項 5 または 6 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 8】

繊維形成型の含フッ素ポリマー (D) が、ポリテトラフルオロエチレンであることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

and/or, the unit of formula $SiO_{2.0}$ (Q unit) to an entire siloxane unit ($R_{3-0}SiO_{2-0.5}$). (R expresses an organic substituent.)

【CLAIM 6】

A flame-retardant polycarbonate resin composition of Claim 1 or 2 or Claim 5, in which silicone compound (B) of which a main chain is a branched structure and which has an aromatic group in the organic substituent contained

has 20 or more mol% of aromatic group among the organic substituents contained.

【CLAIM 7】

A flame-retardant polycarbonate resin composition of Claim 1 or 2 or Claim 5 or 6, in which silicone compound (B) of which a main chain is a branched structure and which has an aromatic group in the organic substituent contained of which

An aromatic group among the organic substituents contained is a phenyl group.

The remainder is a methyl group.

Moreover, a terminal group is one sort chosen from from methyl group, phenyl group, hydroxyl group, and alkoxy group, or these mixtures from two sorts to four sorts.

【CLAIM 8】

A flame-retardant polycarbonate resin composition of Claim 1 or 2, in which fiber-forming fluorine-containing polymer (D) is a polytetrafluoroethylene.

【請求項 9】

エラストマー (E) が、コア-シェル型メチルメタアクリレート・スチレン・ブタジエンゴム、コア-シェル型メチルメタアクリレート・スチレン・アクリル酸エステルゴム、コア-シェル型メチルメタアクリレート・グリシジルメタアクリレート・スチレン・アクリル酸エステルゴム、コア-シェル型メチルメタアクリレート・スチレン・シリコン・アクリル酸エステルゴム、コア-シェル型メチルメタアクリレート・スチレン・アクリロニトリル・アクリル酸エステルゴム、スチレン・水添ポリイソブレンブロック共重合体から選ばれた 1 種またはそれ以上である請求項 1 または 2 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 10】

請求項 1 に記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に、芳香族スルホイミド、芳香族スルホンスルホン酸、パーフルオロアルカンスルホン酸および芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩の中から選択される 1 種もしくはそれ以上の有機アルカリ金属塩 (F) を 0.5 重量部以下 (ポリカーボネート樹脂 (A) 100 重量部あたり) 配合してなることを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

【請求項 11】

有機アルカリ金属塩 (F) が N-(p-トリルスルホニル)-p-トリルエンスルホイミドのカ

【CLAIM 9】

A flame-retardant polycarbonate resin composition of Claim 1 or 2, in which elastomer (E) is one sort or more chosen from Core-shell type methyl methacrylate * styrene * butadiene rubber, core-shell type methyl methacrylate * styrene * acrylate rubber, core-shell type methyl methacrylate * glycidyl methacrylate * styrene * acrylate rubber, core-shell type methyl methacrylate * styrene * silicone * acrylate rubber, core-shell type methyl methacrylate * styrene * acrylonitrile * acrylate rubber, styrene * hydrogenated polyisoprene block copolymer

【CLAIM 10】

A flame-retardant polycarbonate resin composition, in which in the flame-retardant polycarbonate resin composition of Claim 1, 0.5 weight-parts or less of one or more kinds of organic alkali-metal-salt (F) selected from the alkali metal salts of an aromatic sulfoimide, an aromatic sulfonesulfonic acid, a perfluoro alkane sulfonic acid, and an aromatic sulfonic acid are compounded (to 100 weight-parts of polycarbonate resin (A)).

【CLAIM 11】

A flame-retardant polycarbonate resin composition of Claim 10, in which organic alkali-metal-salt (F) is one sort or more selected

リウム塩、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウムおよびp-トルエンスルホン酸ナトリウムの中から選択される1種もしくはそれ以上であることを特徴とする請求項10記載の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物。

from the potassium salt of an N-(p-tolyl sulfonyl)-p-toluene sulfoimide, diphenylsulphone-3-sulfonic-acid potassium, perfluoro butane sulfonic-acid potassium, and p-toluene sodium sulphonate.

【発明の詳細な説明】

[DETAILED DESCRIPTION OF INVENTION]

【0001】

[0001]

【産業上の利用分野】

[INDUSTRIAL APPLICATION]

本発明は、難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関するものである。更に、詳しくはポリカーボネート樹脂が本来有する優れた耐衝撃性等の機械的性質、流動性ならびに成型品の外観等の性能を損なうことなく難燃性を向上させ、かつ塩素、臭素化合物等のハロゲン系難燃剤を含有しない超薄肉成形用の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物に関する。

This invention relates to a flame-retardant polycarbonate resin composition. Furthermore in detailed, flame retardance is improved without impairing properties such as Mechanical properties, such as an outstanding impact strength intrinsic to a polycarbonate resin, fluidity, and the appearance of a molding. And it is related with the flame-retardant polycarbonate resin composition for ultra thin molding which does not contain halogenated flame retardants, such as chlorine and bromine compounds.

【0002】

[0002]

【従来の技術】

[PRIOR ART]

ポリカーボネート樹脂は、透明性、耐衝撃性、耐熱性および電気的特性に優れたエンジニアリングプラスチックとして電気・電子・OA分野を始め、広範な分野にて使用されている。

The polycarbonate resin is used in extensive fields including an electric * electronic *OA field as an engineering plastics excellent in transparency, the impact strength, the heat-resisting property, and the electrical property.

【0003】

[0003]

これら電気・電子・OAの分野

In these fields of electricity * electronic *OA, the

では、リチウム電池用バッテリーケースのように高度な難燃性 (UL 94 V)、耐衝撃性、流動性、耐熱性を要求される部品が少なくない。ポリカーボネート樹脂は、自己消火性を備えた難燃性の高いプラスチック材料ではあるが、電気・電子・OA分野では安全上の要求を満たすため、UL 94 V-0 や 94 V-1 相当の一層高い難燃性が求められており、ポリカーボネート樹脂単独では市場のニーズを十分満足させることはできなかった。

[0004]

そこでポリカーボネート樹脂の難燃性を向上するために、従来よりレゾルシンポリフォスフェート等の燐系難燃剤を多量に配合する方法が提案されている。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、レゾルシンポリフォスフェート等の燐系化合物を難燃剤として多量に配合した場合には、確かにポリカーボネート樹脂の難燃性や流動性は向上するが、耐衝撃性や耐熱性が低下してしまうといった致命的な欠点があった。

[0006]

前述の耐衝撃性については、エラストマーを多量配合することにより改善できなくもないが、得られた組成物の難燃性や耐熱

components which requires a high-level flame retardance (UL94V), an impact strength, a fluidity, and heat resistance like the battery case for lithium cells are not few.

A polycarbonate resin is a flame-retardant high plastic material equipped with the self extinguishing.

However, in an electric * electronic *OA field, the much higher flame retardance which corresponds to UL94V-0 or 94V-1 is required in order to satisfy concerning safety request.

The needs of a commercial scene were not able to be enough satisfied to a polycarbonate resin independent.

[0004]

Then, in order to improve the flame retardance of a polycarbonate resin, the method of compounding phosphorus flame-retardants, such as a resorcinol poly phosphate, in great quantities is conventionally proposed.

[0005]**[PROBLEM ADDRESSED]**

However, when phosphorus system compounds, such as a resorcinol poly phosphate, are compounded in great quantities as a flame retardant, surely the flame retardance and fluidity of a polycarbonate resin are improved.

However, an impact strength and heat resistance will reduce.

There was said fatal fault.

[0006]

About the above-mentioned impact strength, it is improvable by carrying out the abundant mixing of the elastomer.

However, the flame retardance and heat resistance of a composition which were

性が低下するといった新たな問題が発生してしまい、市場でのニーズを十分満足する高度な難燃性、耐衝撃性、流動性、耐熱性をバランス良く具備した材料は得られていなかった。

【0007】

【課題を解決するための手段】
本発明者らは、上述の問題点に鑑み鋭意研究した結果、ポリカーボネート樹脂に配合する難燃剤として、燐系難燃剤と特定のシリコン化合物を併用し、さらにこれらに加えて繊維形成型の含フッ素ポリマーおよび適量のエラストマーを配合することにより、耐衝撃性、成形性、流動性を低下させることなく高度な難燃性を具備した難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を得ることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

すなわち、本発明は、ポリカーボネート樹脂 (A) 100重量部に対し、下記一般式1に示す燐系難燃剤 (B) 5～15重量部、主鎖が分岐構造でかつ含有する有機置換基中に芳香族基を持つシリコン化合物 (C) 0.05～8重量部、繊維形成型の含フッ素ポリマー (D) 0.05～5重量部およびエラストマー (E) 0.5～10重量部を配合してなることを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供するものである。

一般式1：

obtained reduce.

Said new problem generates, the material which comprised the high-level flame retardance, an impact strength, a fluidity, and heat resistance which satisfies the needs in a marketplace adequately, in a sufficient balance was not obtained.

【0007】

【SOLUTION OF THE INVENTION】

The present inventors did earnestly research in view of the trouble of above-mentioning.

Consequently, as a flame retardant compounded with a polycarbonate resin, a phosphorus flame-retardant and a specific silicone compound are used together, furthermore, in addition to these, a fiber-forming fluorine-containing polymer and a suitable amount elastomer are compounded.

It discovers obtaining the flame-retardant polycarbonate resin composition which comprised the high-level flame retardance, without making an impact strength, moldability, and a fluidity reduce, it came to perfect this invention.

【0008】

Namely, this invention provides the flame-retardant polycarbonate resin composition characterized as follows.

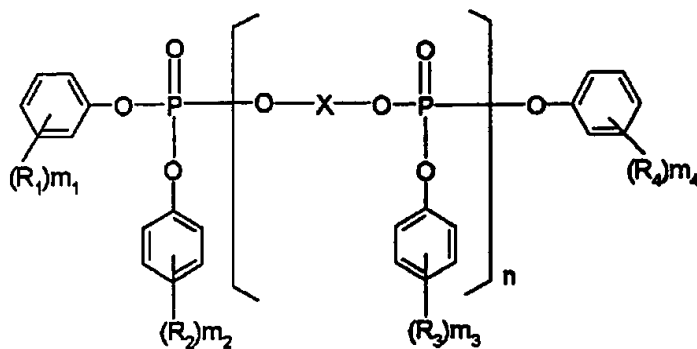
100 weight-parts of polycarbonate resin (A)

5 to 15 weight-parts of phosphorus flame-retardant (B) shown in the following general formula 1, 0.05 to 8 weight-parts of silicone compound (C) of which a main chain is a branched structure and which has an aromatic group in the organic substituent contained, 0.05 to 5 weight-parts of fiber-forming fluorine-containing polymer (D) and 0.5 to 10 weight-parts of elastomer (E).

General formula 1：

【化 7】

[COMPOUND 7]

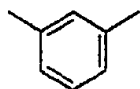


式中、Xは

In the Formula, X is

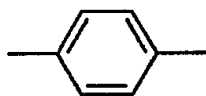
【化 8】

[COMPOUND 8]



【化 9】

[COMPOUND 9]

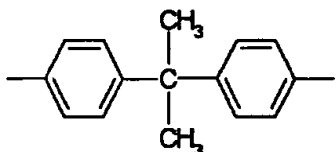


または、

or

【化 10】

[COMPOUND 10]



を表し、 $R_1 \sim R_4$ および $m_1 \sim m_4$ はそれぞれ炭素数 1～3 のアルキル基および 0～2 の整数を表わし、同一あるいは異なっているいてもよい。 n は 1～5 の整数を表わす。

【0009】

また、本発明は、そのもう一つの態様として、上記 (A)～(E) からなる配合物に対して、更に芳香族スルホイミド、芳香族スルホンスルホン酸、パーフルオロアルカンスルホン酸および芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩の中から選択される 1 種もしくはそれ以上の有機アルカリ金属塩 (F) を 0.5 重量部以下 ((A) 100 重量部あたり) 配合してなることを特徴とする難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供するものである。以下に、本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物につき、詳細に説明する。

【0010】

本発明に使用されるポリカーボネート樹脂 (A) とは、種々のジヒドロキシジアリール化合物とホスゲンとを反応させるホスゲン法、またはジヒドロキシジアリール化合物とジフェニルカ

$R_1 \sim R_4$ and $m_1 \sim m_4$ express an alkyl group with carbon numbers from 1 to 3, and the integer of 0-2, respectively, it may be the same or different.

n expresses the integer of 1-5.

【0009】

Moreover, this invention provides the flame-retardant polycarbonate resin composition characterized as the another aspect as follows. To the blend material consisting of said (A)-(E), 0.5 weight-parts or less (per 100 weight-parts of (A)) one or more kinds of organic alkali-metal-salt (F) selected from the alkali metal salts of an aromatic sulfoimide, an aromatic sulfonesulfonic acid, a perfluoro alkane sulfonic acid, and an aromatic sulfonic acid are further compounded.

Below, it demonstrates in detail about the flame-retardant polycarbonate resin composition of this invention.

【0010】

About polycarbonate resin (A) used by this invention is a polymer obtained by the phosgene method which reacts various dihydroxy diaryl compounds with phosgenes, or the transesterification method which reacts a dihydroxy diaryl compound with carbonate esters, such as a diphenyl carbonate.

ーボネートなどの炭酸エステルとを反応させるエステル交換法によって得られる重合体であり、代表的なものとしては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)から製造されたポリカーボネート樹脂が挙げられる。

【0011】

上記ジヒドロキシジアリール化合物としては、ビスフェノールAの他に、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)オクタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル-3-メチルフェニル)プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-第三ブチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-プロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)プロパンのようなビス(ヒドロキシアリール)アルカン類、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサンのようなビス(ヒドロキシアリール)シクロアルカン類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフ

As a typical thing, the polycarbonate resin manufactured from the 2,2-bis (4-hydroxyphenyl) propane (bisphenol A) is mentioned.

【0011】

As said dihydroxy diaryl compound, besides bisphenol A, bis (hydroxy aryl) alkanes, such as bis (4-hydroxyphenyl) methane, 1,1- bis (4-hydroxyphenyl) ethane, a 2,2-bis (4-hydroxyphenyl) butane, 2,2-bis (4-hydroxyphenyl) octane, bis (4-hydroxyphenyl) phenyl methane, 2,2-bis (4-hydroxyphenyl -3-methylphenyl) propane, a 1,1- bis (4-hydroxy -3- tertiary-butyl phenyl) propane, a 2,2-bis (4-hydroxy -3- bromo phenyl) propane, 2,2-bis (4-hydroxy -3, 5-dibromophenyl) propane and a 2,2-bis (4-hydroxy -3,5- dichloro phenyl) propane, bis (hydroxy aryl) cycloalkanes, such as 1,1- bis (4-hydroxyphenyl) cyclopentane and a 1,1- bis (4-hydroxyphenyl) cyclohexane, dihydroxy diaryl ether, such as a 4,4'- dihydroxy diphenylether and a 4,4'- dihydroxy-3,3'-dimethyl diphenylether, dihydroxy diaryl sulfides, such as a 4,4'- dihydroxy diphenyl sulfide, dihydroxy diaryl sulfoxides, such as a 4,4'- dihydroxy diphenyl sulfoxide and a 4,4'- dihydroxy-3,3'-dimethyl diphenyl sulfoxide, dihydroxy diaryl sulfones like a 4,4'- dihydroxy diphenylsulphone and a 4,4'- dihydroxy-3,3'-dimethyl diphenylsulphone are mentioned.

エニルエーテルのようなジヒドロキシジアリールエーテル類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィドのようなジヒドロキシジアリールスルフィド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホキシド、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホキシドのようなジヒドロキシジアリールスルホキシド類、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジメチルジフェニルスルホンのようなジヒドロキシジアリールスルホン類等が挙げられる。

[0012]

これらは、単独または2種類以上混合して使用されるが、ハロゲンで置換されていない方が燃焼時に懸念される当該ハロゲンを含むガスの環境への排出防止の面から好ましい。これらの他に、ピペラジン、ジピペリジルハイドロキノン、レゾルシン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニル等を混合して使用してもよい。

[0013]

さらに、上記のジヒドロキシアリール化合物と以下に示すような3価以上のフェノール化合物を混合使用してもよい。

[0014]

3価以上のフェノールとしてはフロログルシン、4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ-(4-ヒドロキシフェニル)-ヘプ

[0012]

These are used alone or in combination.

However, it is desirable when halogen does not substitute from the perspective of preventing emission of the gas containing said halogen toward the environment about which we are anxious at the time of combustion.

Other than these, piperazine, a di-piperidyl hydroquinone, a resorcinol, a 4,4'-dihydroxy diphenyl, may be mixed and used.

[0013]

Furthermore, it may mix-use said dihydroxy aryl compound and the phenol compound more than trivalence as shown below.

[0014]

As the phenol more than trivalence, phloroglucine, 4, 6-dimethyl -2,4,6-tri -(4-hydroxyphenyl)- A heptene, a 2,4,6-dimethyl -2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl) -heptane, 1,3,5-tri -(4-hydroxyphenyl)- A benzole, 1,1,1-tri-(4-

テン、2, 4, 6-ジメチル-2, 4, 6-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ヘプタン、1, 3, 5-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -ベンゾール、1, 1, 1-トリ- (4-ヒドロキシフェニル) -エタンおよび2, 2-ビス-[4, 4-(4, 4'-ジヒドロキシジフェニル) -シクロヘキシル] -プロパンなどが挙げられる。

hydroxyphenyl) -ethane, and 2,2-bis-[4,4-(4,4'-dihydroxy diphenyl)-cyclohexyl] -propane etc. are mentioned.

【0015】

ポリカーボネート樹脂 (A) の粘度平均分子量は通常10000~100000、好ましくは15000~35000である。かかるポリカーボネート樹脂を製造するに際し、分子量調節剤、触媒等を必要に応じて使用することができる。

【0015】

The viscosity average molecular weight of polycarbonate resin (A) is usually 10000-100000 (preferably 15000-35000). On the occasion of manufacturing this polycarbonate resin, a molecular weight modifier, a catalyst, etc. can be used as required.

【0016】

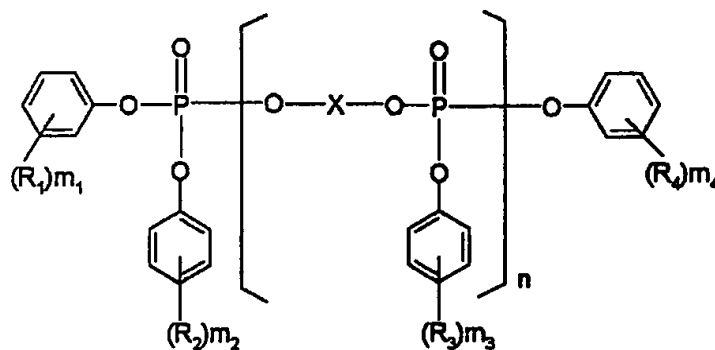
本発明にて使用される燐系難燃剤 (B) は、下記一般式1に示される化合物である。
一般式1:

【0016】

Phosphorus flame-retardant (B) used in this invention is a compound shown by the following general formula 1.
General formula 1:

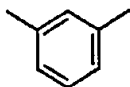
【化11】

【COMPOUND 11】



式中、Xは

【化12】

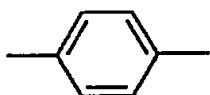


In the Formula, X is

[COMPOUND 12]

【化13】

[COMPOUND 13]

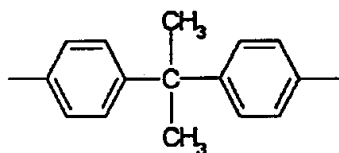


または、

or

【化14】

[COMPOUND 14]



を表し、 $R_1 \sim R_4$ および $m_1 \sim m_4$ はそれぞれ炭素数1～3のアルキル基および0～2の整数を表わし、同一あるいは異なってもよい。 n は1～5の整数を表わす。

R_1 - R_4 and m_1 - m_4 each express an alkyl group with carbon numbers from 1 to 3 and the integer of 0-2, it may be the same or different. n expresses the integer of 1-5.

【0017】

とりわけ、下記一般式2および3に示される化合物が好適に用いられる。

一般式2：

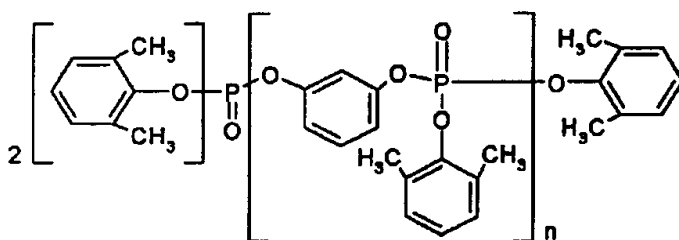
【化15】

【0017】

Especially, the compound shown by the following general formula 2 and 3 is used suitably.

General formula 2：

【COMPOUND 15】



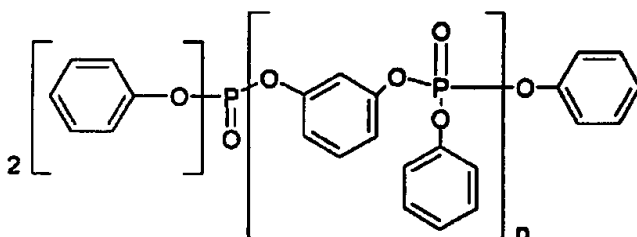
式中nは1～5の整数を表わす。

一般式3：

【化16】

In the Formula, n expresses the integer of 1-5.
General formula 3：

【COMPOUND 16】



式中nは1～5の整数を表わす。

In the Formula, n expresses the integer of 1-5.

【0018】

燐系難燃剤(B)の配合量は、

【0018】

The compounding quantity of phosphorus

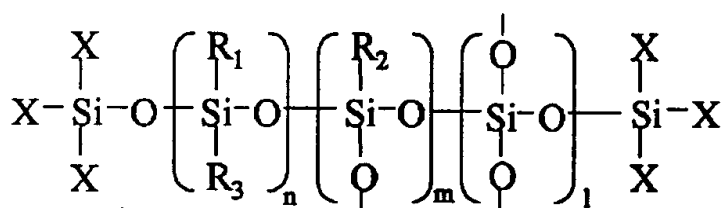
ポリカーボネート樹脂 (A) 100重量部あたり5~15重量部である。配合量が5重量部未満では難燃効果が不十分な場合があり、また15重量部を超えると衝撃強度が大幅に低下する場合がある。より好ましくは、6~14重量部、更に好ましくは8~12重量部の範囲である。この範囲では難燃性、成形性、衝撃強度、さらに耐熱性のバランスが一層良好となる。また、燐系難燃剤 (B) にモノ燐酸エステル化合物を併用してもよい。

【0019】

本発明にて使用されるシリコン化合物 (C) としては、下記一般式4に示されるような、主鎖が分岐構造でかつ有機置換基として芳香族基を含有するものである。

【0020】 一般式4 :

【化17】



ここで、R1、R2およびR3は主鎖の有機置換基を、Xは末端の置換基を、n、mおよびlはそれぞれのユニットのモル数

flame-retardant (B) is 5 to 15 weight-parts per 100 weight-parts of polycarbonate resin (A).

If a compounding quantity is less than 5 weight-parts, a flame retardant effect may be inadequate.

Moreover, if it exceeds 15 weight-parts, an impact resistance may reduce sharply.

More preferably, it is the range of 6 to 14 weight-parts (more preferably 8 to 12 weight-parts).

In this range, the balance of a flame retardance, moldability, an impact resistance, and a heat-resisting property becomes much more favorable.

Moreover, it may use together a mono phosphoric-acid ester compound to phosphorus flame-retardant (B).

【0019】

As silicone compound (C) used in this invention, as shown in the following general formula 4, a main chain is a branched structure and an aromatic group is contained as an organic substituent.

【0020】 General formula 4 :

【COMPOUND 17】

Here, R1, R2 and R3 express the organic substituent of a main chain.

X expresses the substituent of the terminal.

n, m, and l express the number-of-moles of each unit.

を表わす。

【0021】

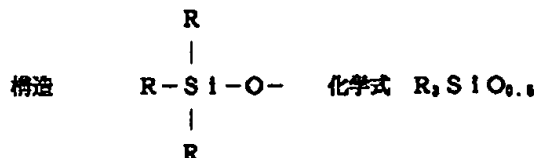
難燃剤として用いられているシリコーン化合物は、以下に示す4つのシロキサン単位(M単位、D単位、T単位、Q単位)から構成されている。

[0021]

the silicone compound used as a flame retardant consists of four siloxane units (M unit, D unit, T unit, Q unit) shown below.

【0022】 (1)M単位

[0022] (1) M unit

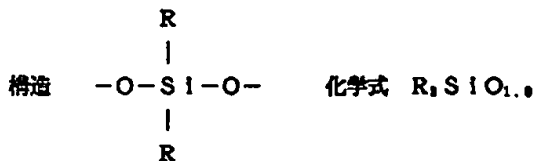


Structure, Chemical formula

ここで、Rは有機置換基を表わす。 Here, R expresses an organic substituent.

【0023】 (2)D単位

[0023] (2) D unit

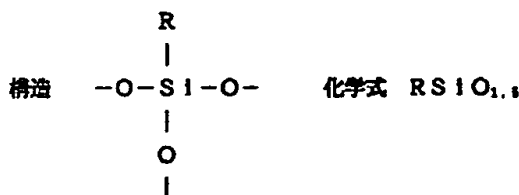


Structure, Chemical formula

ここで、Rは有機置換基を表わす。 Here, R expresses an organic substituent.

【0024】 (3)T単位

[0024] (3) T unit



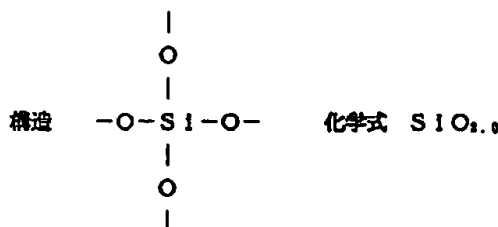
Structure, Chemical formula

ここで、Rは有機置換基を表わす。 Here, R expresses an organic substituent.

【0025】

[0025]

④Q単位



Q unit,

Structure, Chemical formula

【0026】

この内、特にT単位および／またはQ単位を含有すると分岐状構造となる。本発明にて使用されるシリコン化合物(C)は、その分岐単位としてT単位および／またはQ単位を持つことを特徴とする。これらは全体のシロキサン単位の20mol%以上含有することが好ましい。20mol%未満であると、シリコン化合物(C)の耐熱性が低下してその難燃性の効果が下

[0026]

It will become branched structure if T unit and/or Q unit of this are contained.

Silicone compound (C) used in this invention has T unit and/or Q unit as the branch unit. It is characterized by the above-mentioned.

As for these, it is desirable that an entire siloxane unit contains 20 mol% or more.

The heat resistance of silicone compound (C) reduces that it is less than 20 mol%, and the flame-retardant effect falls; moreover, the viscosity of silicone compound (C) itself is too low, and may have a bad influence on the kneading property and moldability with polycarbonate resin (A).

がり、またシリコン化合物 (C) 自体の粘度が低すぎてポリカーボネート樹脂 (A) との混練性や成形性に悪影響を及ぼす場合がある。さらに好ましくは 30~95 mol% である。30 mol% 以上だとシリコン化合物 (C) の耐熱性が一層上がり、これを含有したポリカーボネート樹脂の難燃性が大幅に向上する。しかし 95 mol% を越えるとシリコンの主鎖の自由度が減少して、燃焼時の芳香環の縮合が生じにくくなる場合があり、顕著な難燃性を発現しにくくなる場合がある。

【0027】

また、シリコン化合物 (C) は、含有される有機置換基のうち芳香族基が 20 mol% 以上であることが好ましい。この範囲以下であると、燃焼時に芳香族基同士の縮合が起こりにくくなり難燃効果が低下する場合がある。さらに好ましくは 40~95 mol% の範囲である。40 mol% 以上だと燃焼時の芳香族基が一層効率的に縮合できると同時に、ポリカーボネート樹脂 (A) 中でのシリコン化合物 (C) の分散性が大幅に改良され、極めて良好な難燃効果を発現できる。しかし 95 mol% を超えると芳香族基同士の立体障害により、これらの縮合が生じにくくなる場合があり、顕著な難燃効果を発現できにくくなる場合がある。

【0028】

この含有される芳香族基として

More preferably, it is 30 to 95 mol%.

If it is 30 mol% or more, the heat resistance of silicone compound (C) will go up further, the flame retardance of the polycarbonate resin which contained this improves sharply.

However, if 95 mol% is exceeded, the degrees of freedom of the main chain of silicone decreases, there is a case where condensation of the aromatic ring at the time of combustion stops arising.

It may be hard coming to express a remarkable flame retardance.

【0027】

Moreover, as for silicone compound (C), it is desirable that an aromatic group is 20 mol% or more among the organic substituents contained.

If it is below this range, condensation of aromatic groups will not take place at the time of combustion, a flame retardant effect may reduce.

More preferably, it is the range of 40 to 95 mol%.

If it is 40 mol% or more, while the aromatic group at the time of combustion can condense much more efficiently, the dispersibility of silicone compound (C) in polycarbonate resin (A) is improved sharply, a very favorable flame retardant effect can be expressed.

However, when it exceeds 95 mol%, by the steric hindrance of aromatic groups, there is a case where these condensation stops arising.

There is a case where it becomes impossible to express a remarkable flame retardant effect.

【0028】

As this aromatic group contained, they are a

は、フェニル、ビフェニル、ナフタレン、またはこれらの誘導体であるが、シリコン化合物 (C) の健康上の安全面からは、特にフェニル基が好ましい。本シリコン化合物 (C) 中の有機置換基で、主鎖や分岐した側鎖に付いたもののうち、芳香族基以外の有機基としてはメチル基が好ましく、さらに、末端基はメチル基、フェニル基、水酸基、アルコキシ基 (特にメトキシ基) の内から、選ばれた1種またはこれらの2種から4種までの混合物であることが好ましい。これらの末端基の場合、反応性が低いため、ポリカーボネート樹脂 (A) とシリコン化合物 (C) の混練時に、シリコン化合物 (C) のゲル化 (架橋化) が起こりにくいので、シリコン化合物 (C) がポリカーボネート樹脂 (A) 中に均一に分散でき、その結果、一層良好な難燃効果を持つことができ、さらに成形性も向上する。特に好ましくはメチル基である。この場合、極端に反応性が低いので、分散性が極めて良好になり、難燃性をさらに向上することができる。

【0029】

シリコン化合物 (C) の平均分子量 (重量平均) は、好ましくは5000~50000である。5000未満だとシリコン化合物自体の耐熱性が低下して難燃性の効果が低下し、さらに熔融粘度が低すぎて成形時にポリカーボネート樹脂 (A) の成形体表面にシリコン化合

phenyl, a biphenyl, naphthalene, or these derivatives.

However, especially from the safety aspect on the health of silicone compound (C), a phenyl group is desirable.

Among substances which is an organic substituent in this silicone compound (C), and attached to the main chain or the branched side chain, a methyl group is desirable as organic groups other than an aromatic group.

Furthermore, it is preferred that a terminal group is one kind chosen from among the methyl group, the phenyl group, the hydroxyl group, and the alkoxy group (especially methoxy group).

Or they are these mixtures from two kinds to four kinds.

In the case of these terminal groups, since the reactivity is low, gelatinization (cross-linking) of silicone compound (C) cannot take place easily at the time of kneading of polycarbonate resin (A) and silicone compound (C).

Silicone compound (C) can distribute uniformly in polycarbonate resin (A), consequently, it can have a much more favorable flame retardant effect, moldability is also further improved.

Most preferably, it is a methyl group.

Since the reactivity is extremely low in the case of this, a dispersibility becomes very favorable. A flame retardance can further be improved.

【0029】

Preferably the mean molecular weight (weighted mean) of silicone compound (C) is 5000-50000.

If it is less than 5000, the heat resistance of the silicone compound itself will reduce and a flame-retardant effect will reduce, melt viscosity is further too low, a silicone compound oozes on the molding body surface of polycarbonate resin (A) to a molding time, and moldability may be made to reduce.

物が浸み出して成形性を低下させる場合があり、また500000を超えると熔融粘度が増加してポリカーボネート樹脂(A)中での均一な分散が損なわれ難燃性の効果や成形性が低下する場合がある。さらに特に好ましくは100000~270000である。この範囲ではシリコン化合物(C)の熔融粘度が最適となるため、ポリカーボネート樹脂(A)中でシリコン化合物(C)が極めて均一に分散でき、表面への過度な浸みだしもないため、一層良好な難燃性と成形性を達成できる。

【0030】

シリコン化合物(C)の配合量は、ポリカーボネート樹脂(A)100重量部あたり0.05~8重量部である。この場合、シリコン化合物(C)は難燃性の改善のみにとどまらず、衝撃強度をも改良するという利点も併せ持つ。配合量が0.05重量部未満では難燃効果が不十分な場合があり、また8重量部を超えると成形品表面に表層剥離が発生し外観に劣る場合がある。より好ましくは、0.1~5重量部、更に好ましくは0.1~2重量部の範囲である。この範囲では難燃性と成形性、さらに衝撃強度のバランスが一層良好となる。

【0031】

本発明にて使用される繊維形成型の含フッ素ポリマー(D)としては、ポリカーボネート樹脂(A)中で繊維構造(フィブリ

Moreover, if 500000 is exceeded, melt viscosity increases, the uniform distribution in polycarbonate resin (A) is impaired, and a flame-retardant effect and moldability may reduce.

Most preferably, it is further 10000-270000.

In this range, since melt viscosity of silicone compound (C) becomes the optimal, silicone compound (C) can be very uniformly dispersed in polycarbonate resin (A), too much bleeding to the surface cannot be found, either.

Therefore, much more favorable flame retardance and moldability can be attained.

[0030]

The compounding quantity of silicone compound (C) is 0.05 to 8 weight-parts per 100 weight-parts of polycarbonate resin (A).

In this case, silicone compound (C) improves not only flame-retardant improvement but an impact resistance.

It also has said advantage.

If a compounding quantity is less than 0.05 weight-parts, a flame retardant effect may be inadequate.

Moreover, if it exceeds 8 weight-parts, surface-layer peeling may generate on the molded-product surface, and it may deteriorate in an appearance.

More preferably, it is the range of 0.1 to 5 weight-parts (more preferably 0.1 to 2 weight-parts).

In this range, the balance of a flame retardance, moldability, and an impact resistance becomes much more favorable.

[0031]

As fiber-forming fluorine-containing polymer (D) used in this invention, what forms a fiber structure (fibril-like structure) (A) is good among polycarbonate resins.

A polytetrafluoroethylene, tetrafluoroethylene

ル状構造)を形成するものがよく、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン系共重合体(例えば、テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン共重合体、等)、米国特許第4379910号に示される様な部分フッ素化ポリマー、フッ素化ジフェノールから製造されるポリカーボネート等が挙げられる。これらは、本発明の燐系難燃剤(B)とシリコン化合物(C)およびエラストマー(E)の併用系に併せて使用した場合、ドリップング防止効果を発現するものである。

【0032】

繊維形成型の含フッ素ポリマー(D)の配合量は、ポリカーボネート樹脂(A)100重量部に対し、0.05~5重量部である。配合量が0.05重量部未満では燃焼時のドリップング防止効果に劣る場合があり、かつ5重量部を超えると造粒が困難となることから安定生産に支障をきたす場合がある。より好適には、0.05~1重量部、更に好適には0.1~0.5重量部の範囲である。この範囲では、難燃性、成形性、衝撃強度、および造粒性のバランスが一層良好となる。

【0033】

本発明にて使用されるエラストマー(E)としては、コアーシェル型メチルメタアクリレート・スチレン・ブタジエンゴム、コアーシェル型メチルメタアクリレート・スチレン・アクリル

copolymers (for example, a tetrafluoroethylene / hexafluoropropylene copolymer), partial fluorinated polymer as shown by US Patent No. 4379910, and the polycarbonate manufactured from a fluorinated diphenol are mentioned.

These express drip prevention effect, when it combines with the system combined phosphorus flame-retardant (B) of this invention, silicone compound (C) with elastomer (E).

【0032】

The compounding quantity of fiber-forming fluorine-containing polymer (D) is 0.05 to 5 weight-parts to 100 weight-parts of polycarbonate resin (A).

If a compounding quantity is less than 0.05 weight-parts, it may deteriorate to the drip prevention effect at the time of combustion.

And if it exceeds 5 weight-parts, since a granulation will become difficult, trouble may be caused to stable production.

More nearly preferably it is the range of 0.05 to 1 weight-part (further preferably 0.1 to 0.5 weight-parts).

In this range, the balance of a flame retardance, moldability, an impact resistance, and granulation property becomes much more favorable.

【0033】

As elastomer (E) used in this invention, core-shell type methyl methacrylate * styrene * butadiene rubber, core-shell type methyl methacrylate * styrene * acrylate rubber, core-shell type methyl methacrylate * glycidyl methacrylate * styrene * acrylate rubber, core-shell type methyl methacrylate * styrene *

酸エステルゴム、コアシェル型メチルメタアクリレート・グリシジルメタアクリレート・スチレン・アクリル酸エステルゴム、コアシェル型メチルメタアクリレート・スチレン・シリコン・アクリル酸エステルゴム、コアシェル型メチルメタアクリレート・スチレン・アクリロニトリル・アクリル酸エステルゴム、エチレン・プロピレン・ゴム、エチレン・プロピレン・ジエン・メチレンゴム、ポリエステル系エラストマー、ポリエステル・ポリエーテル共重合体、ポリアクリル酸エステル、ポリイソプレン、水添ポリイソプレン、スチレン・水添ポリイソブレンブロック共重合体、ポリアミド系エラストマー、エチレン・酢酸ビニル共重合体、エチレン・酢酸ビニル・グリシジルメタアクリレート共重合体、エチレン・アクリル酸エステル共重合体、エチレン・アクリル酸エステルゴム・無水マレイン酸共重合体、エチレン・アクリル酸エステル・グリシジルメタアクリレート共重合体、水添スチレン・エチレン・ブチレン・スチレンブロック共重合体、エチレン・ポリアクリル酸エステル・一酸化炭素系共重合体等が挙げられる。これらは、単独または併用して使用してもよい。

【0034】

好適には、コアシェル型メチルメタアクリレート・スチレン・ブタジエンゴム、コアシェル型メチルメタアクリレート・スチレン・アクリル酸エス

silicone * acrylate rubber, core-shell type methyl methacrylate * styrene * acrylonitrile * acrylate rubber, ethylene * propylene * rubber, ethylene * propylene * diene * methylene rubber, polyester elastomer, the polyester * polyether copolymer, polyacrylic acid, a polyisoprene, a hydrogenated polyisoprene, a styrene * hydrogenated polyisoprene block copolymer, polyamide elastomer, an ethylene * vinyl-acetate copolymer, ethylene * vinyl-acetate * glycidyl methacrylate copolymer, ethylene * acrylate copolymer, an ethylene * acrylate rubber * maleic anhydride copolymer, ethylene * acrylate * glycidyl methacrylate copolymer, hydrogenation styrene * ethylene * butylene * styrene-block copolymer, and ethylene * polyacrylic acid * carbon monoxide copolymer etc. are mentioned.

These may be used alone or in combination.

【0034】

Preferably, core-shell type methyl methacrylate * styrene * butadiene rubber, core-shell type methyl methacrylate * styrene * acrylate rubber, core-shell type methyl methacrylate * glycidyl methacrylate * styrene * acrylate rubber, core-shell type methyl methacrylate * styrene *

テルゴム、コアシェル型メチルメタアクリレート・グリシジルメタアクリレート・スチレン・アクリル酸エステルゴム、コアシェル型メチルメタアクリレート・スチレン・シリコン・アクリル酸エステルゴム、コアシェル型メチルメタアクリレート・スチレン・アクリロニトリル・アクリル酸エステルゴム、スチレン・水添ポリイソブレンブロック共重合体が用いられる。

【0035】

エラストマー (E) の配合量は、ポリカーボネート樹脂 (A) 100重量部に対し、0.5～100重量部である。配合量が0.5重量部未満では衝撃強度の改善効果が得られず、配合量が100重量部を超えると衝撃強度はより良好となるものの、難燃性が著しく低下するので好ましくない。より好適には、1～8重量部、更に好適には2～6重量部の範囲である。この範囲では、難燃性、成形性、および衝撃強度のバランスが一層良好となる。

【0036】

本発明にて使用される有機アルカリ金属塩 (F) は、芳香族スルホイミド、芳香族スルホン酸、パーフルオロアルカンスルホン酸および芳香族スルホン酸のアルカリ金属塩の中から選択される1種もしくはそれ以上の有機アルカリ金属塩であり、N-(p-トリルスルホニ

silicone * acrylate rubber, core-shell type methyl methacrylate * styrene * acrylonitrile * acrylate rubber, and a styrene * hydrogenated polyisoprene block copolymer are used.

【0035】

The compounding quantity of elastomer (E) is 0.5 to 100 weight-parts to 100 weight-parts of polycarbonate resin (A).

If a compounding quantity is less than 0.5 weight-parts, the improvement effect of an impact resistance is not acquired, an impact resistance will become more favorable if a compounding quantity exceeds 100 weight-parts. However, since a flame retardance reduces remarkably, it is not desirable.

More nearly preferably it is the range of 1 to 8 weight-parts (further preferably 2 to 6 weight-parts).

More preferably it is the range of 1 to 8 weight-parts (further preferably 2 to 6 weight-parts).

In this range, the balance of a flame retardance, moldability, and an impact resistance becomes much more favorable.

【0036】

Organic alkali-metal-salt (F) used in this invention is one or more kinds of organic alkali metal salts selected from the alkali metal salts of an aromatic sulfoimide, an aromatic sulfonesulfonic acid, a perfluoro alkane sulfonic acid, and an aromatic sulfonic acid.

The potassium salt, the diphenylsulphone -3-sulfonic-acid potassium, the perfluoro butane sulfonic-acid potassium, and p-toluene sodium sulphonate of an N-(p-tolyl sulfonyl)-p-toluene

ル) -p-トルエンスルホイミドのカリウム塩、ジフェニルスルホン-3-スルホン酸カリウム、パーフルオロブタンスルホン酸カリウムおよびp-トルエンスルホン酸ナトリウムが好適に使用できる。

【0037】

有機アルカリ金属塩 (F) の配合量は、ポリカーボネート樹脂 (A) 100重量部あたり0.5重量部以下である。配合量が0.5重量部を超えると射出成形時の熱安定性に劣る場合がある。

【0038】

更に、本発明の効果を損なわない範囲で、ポリカーボネート樹脂 (A) に各種の熱安定剤、酸化防止剤、酸化チタンやカーボンブラックをはじめとする着色剤、蛍光増白剤、充填材、離型剤、軟化材、帯電防止剤、紫外線吸収剤等の添加剤、他のポリマーを配合しても良い。

【0039】

熱安定剤としてはフォスファイト、フォスフォナイト系等化合物を、また酸化防止剤としてはフェノール系化合物を配合しても良い。

【0040】

着色剤として使用される酸化チタンとしては、塩素法、硫酸法どちらの製造方法で製品化されたものでもよく、その結晶構造はルチル型、アナターゼ型のどちらであってもかまわない。ま

sulfoimide can use suitably.

[0037]

The compounding quantity of organic alkali-metal-salt (F) is 0.5 weight-parts or less per 100 weight-parts of polycarbonate resin (A). If a compounding quantity exceeds 0.5 weight-parts, it may deteriorate to the thermal stability at the time of injection_molding.

[0038]

Furthermore, polycarbonate resin (A) may be compounded with additives, such as various thermostabilizer, antioxidant, the coloring agent that makes a titanium oxide and carbon black the start, an optical whitening agent, a filler, mold releasing agent, a softening material, an antistatic agent, and a ultraviolet absorber, and other polymers in the range which does not impair the effect of this invention.

[0039]

As a thermostabilizer, it may compound compounds, such as phosphites and phosphonites. Moreover, as antioxidant, it may compound a phenol compound.

[0040]

The titanium oxide used as a coloring agent, could be made into a product by either manufacturing method of a chlorine method and a sulfuric-acid method. The crystal structure may be either a rutile type and an anatase type. Moreover, these titanium oxides may use a

た、これらの酸化チタンは、特定のシリコン化合物、例えば各種のシランカップリング剤やポリメチル水素シロキサン等により表面処理されたものを使用しても良い。

【0041】

充填材としては、例えばガラス繊維、ガラスビーズ、ガラスフレーク、炭素繊維、タルク粉、クレー粉、マイカ、チタン酸カリウムウイスキー、ワラストナイト粉、シリカ粉等が挙げられる。

【0042】

他のポリマーとしては、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル; ポリスチレン、アクリロニトリル・スチレン共重合体等のスチレン系ポリマー、ポリプロピレン、さらにポリカーボネート樹脂とアロイ化して通常使用されるポリマーが挙げられる。

【0043】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物中の各種配合成分の混合方法には、特に制限はなく、公知の混合機、例えばタンブラー、リボンブレンダー等による混合や押出機による熔融混練が挙げられる。

【0044】

本発明の難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を成形する方法としては、特に制限はなく、公知の射出成形法、射出・圧縮成形

specific silicone compound (for example, thing surface-treated by various kinds of silane coupling agents, polymethyl hydrogen siloxane, etc.).

[0041]

As a filling material, a glass fiber, a glass bead, glass flakes, carbon fiber, talc powder, clay powder, a mica, a potassium-titanate whisker, wollastonite powder, silica powder, etc. are mentioned, for example.

[0042]

As another polymer, for example, polyester, such as a polyethylene terephthalate and a polybutylene terephthalate; Styrene polymers, such as a polystyrene and an acrylonitrile-styrene copolymer, polypropylene, and further the polymer which alloys with a polycarbonate resin and is usually used are mentioned.

[0043]

There is especially no limit in the mixed method of the various mixing components in the flame-retardant polycarbonate resin composition of this invention, mixing by well-known mixers (for example, a tumbler, a ribbon blender, etc.) and melt-kneading by the extruder are mentioned.

[0044]

There is especially no limit as a method of molding the flame-retardant polycarbonate resin composition of this invention. The well-known injection molding method, an emission-compression forming, etc. can be

法等を用いることができる。

used.

【0045】

[0045]

【実施例】

以下に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はそれら実施例に制限されるものではない。尚、「部」は重量基準に基づく。

【Example】

An Example demonstrates this invention concretely below.

However, this invention is not limited by these Examples.

In addition, it is based on a basis of weight a "part."

【0046】

(実施例1～39および比較例1～24) ビスフェノールAから製造されたポリカーボネート樹脂100部に対し、各種配合物を表2～8に示す配合量に基づき37mm径の二軸押出機(神戸製鋼所製KTX-37)を用いて、シリンダー温度280℃にて熔融混練し、各種ペレットを得た。

[0046]

(Example 1-39 and Comparative Examples 1-24)

100 parts of polycarbonate resins manufactured from bisphenol A, various blend materials based on the compounding quantity shown in Table 2-8 are melt-kneaded using a twin-screw extruder (KTX made from Kobe Steel Ltd.-37) of the diameter of 37 mm at cylinder-temperature 280 degrees-Celsius, various pellets were obtained.

【0047】

使用された原料の詳細は、それぞれ次のとおりである。

1. ポリカーボネート樹脂(A):
住友ダウ社製カリバー 200-10 (粘度平均分子量 22,4000)

[0047]

The detail of the used raw material is as follows, respectively.

1. Polycarbonate resin (A):
Sumitomo Dow caliber 200-10
(Viscosity average molecular weight 224000)

【0048】

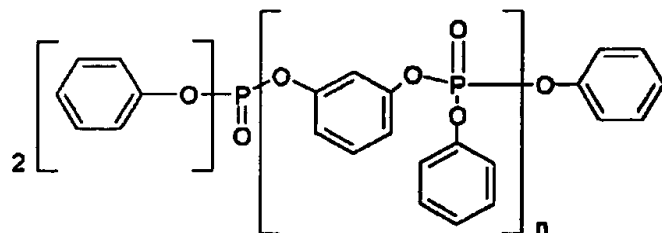
2. 燐系難燃剤(B):
・旭電化工業社製 アデカスタブPFR (以下、B-1と略記)

[0048]

2. Phosphorus flame-retardant (B):
* Asahi Denka Kogyo make ADEKA STAB
PFR (hereafter, B-1 is omitted.)

【化18】

[COMPOUND 18]



式中 n は 1 ～ 5 の整数を表わす。

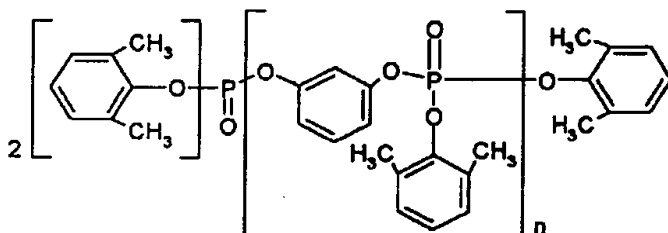
・旭電化工業社製 アデカスタ
ブ FP500 (以下、B-2 と略記)

In the Formula, n expresses the integer of 1-5.

* Asahi Denka Kogyo make ADEKA STAB
FP500 (the following, B-2, and abbreviation)

【化 19】

[COMPOUND 19]



式中 n は 1 ～ 5 の整数を表わす。

In the Formula, n expresses the integer of 1-5.

【0049】

3. シリコン化合物 (C) : シリコン化合物 (C) は、一般的な製造方法に従って製造した。すなわち、シリコン化合物成分の分子量およびシリコン化合物を構成する M 単位、D 単位、T 単位および Q 単位の割合に応じて、適量のジオルガノジクロロシラン、モノオルガノトリクロロシランおよびテトラ

[0049]

3. Silicone compound (C) : Silicone compound (C) was manufactured according to the general manufacturing method. That is, in accordance with the molecular weight of a silicone compound component and M unit, D unit, T unit, and the ratio of Q unit which constitute a silicone compound, a suitable amount of diorgano dichlorosilane, a monoorgano trichlorosilane and tetra chlorosilanes, or those partial-hydrolysis condensates are dissolved in the organic solvent, water is added

クロロシラン、あるいはそれらの部分加水分解縮合物を有機溶剤中に溶解し、水を添加して加水分解して、部分的に縮合したシリコン化合物を形成し、さらにトリオルガノクロロシランを添加して反応させることによって、重合を終了させ、その後、溶媒を蒸留等で分離した。上記方法で合成された19種のシリコン化合物の構造特性を表1に示す。

【0050】

【表1】

and hydrolyzed, the silicone compound condensed partially is formed, polymerization is terminated by adding and making a tri organochlorosilane further react.

After that, the solvent was separated by distillation etc.

The structure property of 19 kinds synthesized by said method of silicone compounds is shown in Table 1.

[0050]

[Table 1]

シリコーン	主鎖構造の D/T/Q 比率 (mol 比)	全有機置換基中 のフェニル基*の比 率(mol%)	末端基の構造 と比率 (mol 比)	分子量 (重量平均)**
a	0.7/9.3/0	60	メチル基のみ	12,000
b	2/8/0	60	メチル基のみ	7,000
c	2/8/0	60	メチル基のみ	12,000
d	2/8/0	60	メチル基のみ	70,000
e	2/8/0	60	メチル基のみ	250,000
f	2/8/0	60	メチル基のみ	300,000
g	2/8/0	60	水酸基のみ	250,000
h	5/5/0	40	メチル基のみ	80,000
i	6.5/3.5/0	50	メチル基のみ	50,000
j	6.5/1.5/2	50	メチル基のみ	50,000
k	6.5/3.5/0	50	メチル基/メトキシ基=1/1	50,000
l	7.5/2.5/0	50	メチル基のみ	50,000
m	9/1/0	50	メチル基のみ	50,000
n	10/0/0	50	メチル基のみ	50,000
o	2/8/0	90	フェニル基のみ	70,000
p	2/8/0	45	メチル基のみ	70,000
q	2/8/0	25	メチル基のみ	70,000
r	2/8/0	10	メチル基のみ	70,000
s	2/8/0	0	メチル基のみ	70,000

Silicone, The D/T/Q ratio of main-chain structure (mol ratio), The ratio of phenyl-group * in all organic substituents, The structure and the ratio (molar ratio) of a terminal group, Molecular weight (weighted mean) **

Only methyl group

Only hydroxyl group

Only methyl group

A methyl group / methoxy group = 1/1

Only methyl group

Only phenyl group

Only methyl group

* : フェニル基は、T単位を含む

シリコーン中ではT単位にまずフェニル基が最初に含まれる。 A phenyl group is first contained per T in the ratio c.

ず含まれ、残った場合がD単位に含まれる。D単位にフェニル基が付く場合、1個付くものが優先し、さらにさらにフェニル基が残余する場合に2個付く。末端基を除き、有機置換基は、フェニル基以外は全てメチル基である。

**: 重量平均分子量は、有効数字2桁。

【0051】

4. 繊維形成型の含フッ素ポリマー (D):

ポリテトラフルオロエチレン
(ダイキン社製ポリフロンFA-500)

(以下、PTFEと略記)

【0052】

5. エラストマー (E):

・呉羽化学工業社製 パラロイドEXL2602 (以下、E-1と略記)

(コア-シェル型メチルメタアクリレート・スチレン・ブタジエンゴム)

・呉羽化学工業社製 パラロイドEXL2314 (以下、E-2と略記)

(コア-シェル型メチルメタアクリレート・グリシジルメタアクリレート・スチレン・アクリル酸エステルゴム)

・武田薬品工業社製 スタフィロイドAC1013 (以下、E-3と略記)

(コア-シェル型メチルメタアクリレート・スチレン・アクリロニトリル・アクリル酸エステルゴム)

silicone including T unit, the case where it remains is included in D unit.

When a phenyl group is attached to D unit, what is attached 1 phenyl group has priority, further 2 phenyl groups are attached when a phenyl group remains.

A terminal group is excluded, the organic substituent is all a methyl group except a phenyl group.

**:

A weight average molecular weight is a double figures significant figure.

[0051]

4. Fiber-forming fluorine-containing polymer (D):

Polytetrafluoroethylene (Daikin company make, Polyfuron FA-500)
(hereafter, PTFE is omitted)

[0052]

5. Elastomer (E):

* Kureha-Chemical industrial company make Paraloid EXL2602 (hereafter, E-1 is omitted)
(Core-shell type methyl methacrylate * styrene * butadiene rubber)

* Kureha-Chemical industrial company make Paraloid EXL2314 (hereafter, E-2 is omitted)
(Core-shell type methyl methacrylate * glycidyl methacrylate * styrene * acrylate rubber)

* Takeda-Chemical industrial company make Staphyloid AC 1013 (hereafter, E-3 is omitted)
(Core-shell type methyl methacrylate * styrene * acrylonitrile * acrylate rubber)

* Mitsubishi rayon company make Metablen S2001 (hereafter, E-4 is omitted)
(Core-shell type methyl methacrylate * styrene * silicone * acrylate rubber)

・三菱レイヨン社製 メタブ
 レン S2001 (以下、E-
 4と略記)

(コアーシェル型メチルメタア
 クリレート・スチレン・シリコ
 ン・アクリル酸エステルゴム)

【0053】

5. 有機アルカリ金属塩 (F):

・N-(p-トリルスルホニル)
 -p-トリエンスルホイミドの
 カリウム塩 (以下、F-1と略
 記)

・ジフェニルスルホン-3-ス
 ルホン酸カリウム (以下、F-
 2と略記)

・パーフルオロブタンスルホン
 酸カリウム (以下、F-3と略
 記)

・p-トリエンスルホン酸ナト
 リウム (以下、F-4と略記)

【0054】

得られた各種ペレットを90～
 125℃で8時間、乾燥した後
 に、射出成形機 (日本製鋼社製
 J100-E-C5) を用いて
 270～300℃の熔融温度
 下、難燃性評価用の試験片 (1
 27 x 12.7 x 0.75 mm)
 を成形した。

【0055】

該試験片を温度23℃、湿度5
 0%の恒温室の中で48時間放
 置し、アンダーライタース・ラ
 ボラトリーズが定めているUL
 94試験 (機器の部品用プラス
 チック材料の燃焼性試験) に準
 拠して難燃性の評価を行った。
 UL94Vとは、鉛直に保持し
 た所定の大きさの試験片にパー

[0053]

5. Organic alkali-metal-salt (F):

* The potassium salt of an N²-(p-tolyl sulfonyl)-
 p-toluene sulfoimide (it abbreviates as F-1
 hereafter)

* Diphenylsulphone -3- sulfonic-acid potassium
 (it abbreviates as F-2 hereafter)

* Perfluoro butane sulfonic-acid potassium (it
 abbreviates as F-3 hereafter)

* p-toluene sodium sulfonate (it abbreviates as
 F-4 hereafter)

[0054]

After drying the obtained various pellets at 90-
 125 degrees-Celsius for 8 hours, the test piece
 (127x12.7x0.75 mm) for flame-retardant
 evaluation was molded under the melting
 temperature of 270-300 degrees-Celsius using
 the injection molding machine (Japan Steel
 Works J100-E-C5).

[0055]

This test piece is left for 48 hours in the
 thermostatic chamber of temperature 23
 degrees-Celsius and 50 % of humidity, flame-
 retardant evaluation was performed based on
 the UL94 examination (inflammable
 examination of the plastics material for
 components of an apparatus) which the under
 writers' laboratories defines.

UL94V is the method of evaluating a flame
 retardance from the after flame time and drip

ナーの炎を10秒間接炎した後
の残炎時間やドリップ性から難
燃性を評価する方法であり、以
下のクラスに分けられる。

V - 0	V - 1
V - 2	
各試料の残炎時間	1
0秒以下	30秒以下
0秒以下	
5試料の全残炎時間	5
0秒以下	250秒以下
0秒以下	25

ドリップによる綿の着火
なし

上に示す残炎時間とは、着火源
を遠ざけた後の、試験片が有炎
燃焼を続ける時間の長さであり、
ドリップによる綿の着火とは、
試験片の下端から約300
mm下にある標識用の綿が、試
験片からの滴下（ドリップ）物
によって着火されるかどうかによ
って決定される。結果を表2
～9に示す。

【0056】

また、得られた各種ペレットを
用いて、同様に射出成形を行い、
衝撃強度評価用試験片（3.2
x 12.7 x 63.5 mm）を
作成した。この試験片を用いて、
ASTM D-256に準じて
23℃におけるノッチ付き衝撃
強度を測定し、数値が35以上
を合格とした。また、成形品の
外観についても衝撃強度測定
の前に試験片を目視判定し、表層
剥離や表面のヒケの有無を評価
した。さらに、押出機内で熔融
混練した樹脂がストランド状に

property after carrying out flame contact of the
flame of a burner to the test piece of the given
size held vertically for 10 seconds.

It is divided into the following classes.

V-0	V-1	V-2
After flame time of each sample		10
sec. or less	30 sec. or less	30 sec.
or less		

All after flame time of five samples	50
sec. or less	250 sec. or less
less	250 sec. or less

Firing of the cotton by the drip	No
No	fired

The after flame time shown upwards is the
length of time for the test piece after keeping
away an ignition source to continue flame
burning.

Firing of the cotton by the drip is determined by
whether the cotton for a label which is under
about 300 mm from the lower end of a test
piece is fired by the dropping (drip) thing from a
test piece.

A result is shown to Table 2-9.

【0056】

Moreover, it injection_molds similarly using the
obtained various pellets, the test piece
(3.2x12.7x63.5 mm) for impact-resistance
evaluation was created.

According to ASTM D-256, an impact
resistance with the notch at 23 degrees-Celsius
is measured using this test-piece, 35 or more
numerical values were considered as the pass.
Moreover, the visual determination of the test
piece is carried out before an impact-resistance
measurement also about the appearance of a
molded product, the existence of the shrinkage
cavity of surface-layer peeling or the surface
was evaluated.

Furthermore, the resin melt-kneaded in the
extruder is a pushing-out to the shape of a

押し出されペレットへ加工される際の状態を目視判定した。結果をそれぞれ表 2～9 に示す。

【0057】

尚、表 2～9 においては、

・ 燐系難燃剤、シリコン化合物、PTFE、エラストマーおよび有機金属塩の数値は、ポリカーボネート樹脂 100 部に対する添加量 (部) を示す。

・ 表中の難燃性の評価結果で、() 値は 5 試料の残炎時間 (着火後の燃焼時間) の合計 (秒) を示す。また、表中の [] 値はドリップによる標識綿の着火発生 の 個数 (5 試料中の発生試料数) を示す。難燃性 UL 94 が V0 を合格とした。

・ 成形性は、成形試験片の表層剥離や表面のムラ、ヒケの発生を下記のとおり評価し、○と△のレベルを合格とした。

○: 発生せず。

△: 5 試料中 1～2 試料で発生。

×: 5 試料中 3 試料以上で発生。

・ 造粒性は、押出機内で熔融混練した樹脂がストランド状に押し出されペレットへ加工される際の状態を目視判定した。○と△のレベルを合格とした。

○: 問題なくペレット化できた。

△: ペレット化がやや困難である。

×: ペレット化できない。

strand.

The visual determination of the state at the time of processing to a pellet was carried out.

A result is shown to Table 2-9, respectively.

[0057]

In addition, it sets to Table 2-9,

* The numerical value of a phosphorus flame-retardant, a silicone compound, PTFE, an elastomer, and an organometallic salt shows the additional amount (part) with respect to 100 parts of polycarbonate resins.

in an evaluation result of flame-retardance in a table, () value shows the sum total (second) of the after flame time (burning time after firing) of five samples.

Moreover, the [] value in a table shows the number (the number of occurrence samples in 5 samples) of firing occurrence of the label cotton by the drip.

Fire-resistant UL94 made V0 as the pass.

* Moldability evaluates occurrence of the nonuniformity of surface-layer peeling or the surface and shrinkage cavity of a molding test piece as follows, the level of CIRCLE and TRIANGLE was considered as the pass.

CIRCLE:

It does not generate.

TRIANGLE:

It generated in one to 2 sample among 5 samples.

*:

It generated in three or more samples among 5 samples.

* As for Granulation property, the resin melt-kneaded in the extruder is a pushing-out to the shape of a strand, the visual determination of the state at the time of processing to a pellet was carried out.

The level of CIRCLE and TRIANGLE was considered as the pass.

CIRCLE:

It has pelletized satisfactory.

TRIANGLE:

Pelletization is a little difficult.

* : it cannot pelletize.

【 0 0 5 8 】

[0058]

【表 2】

[Table 2]

	実施例								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
燐系阻燃剤B-1	8	8	8	8	8	8	8	8	8
シリコーンa	2	-	-	-	-	-	-	-	-
シリコーンb	-	2	-	-	-	-	-	-	-
シリコーンc	-	-	2	-	-	-	-	-	-
シリコーンd	-	-	-	2	-	-	-	-	-
シリコーンe	-	-	-	-	2	-	-	-	-
シリコーンf	-	-	-	-	-	2	-	-	-
シリコーンg	-	-	-	-	-	-	2	-	-
シリコーンh	-	-	-	-	-	-	-	2	-
シリコーンi	-	-	-	-	-	-	-	-	2
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エラストマー E-1	3	3	3	3	3	3	3	3	3
難燃性 UL-94 0.8mm 厚み	V-0 (27)	V-0 (28)	V-0 (22)	V-0 (18)	V-0 (18)	V-0 (29)	V-0 (28)	V-0 (22)	V-0 (25)
ノギ付衝撃強度 (kg・cm/cm)	63	62	64	64	65	63	64	63	62
成形性	○	△	○	○	○	△	○	○	○
造粒性	○	○	○	○	○	○	○	○	○

Example

Phosphorus flame-retardant B-1, Silicone a - i, Elastomer E-1, Flame retardant UL-940.8 mm-thick, An impact resistance with a notch, Moldability, Granulation property

【0059】

[0059]

【表3】

[Table 3]

	実施例							
	10	11	12	13	14	15	16	17
燐系難燃剤B-1	8	8	8	8	8	8	8	8
シリコーンj	2	-	-	-	-	-	-	-
シリコーンk	-	2	-	-	-	-	-	-
シリコーンl	-	-	2	-	-	-	-	-
シリコーンm	-	-	-	2	-	-	-	-
シリコーンo	-	-	-	-	2	-	-	-
シリコーンp	-	-	-	-	-	2	-	-
シリコーンq	-	-	-	-	-	-	2	-
シリコーンr	-	-	-	-	-	-	-	2
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エラストマー E-1	3	3	3	3	3	3	3	3
難燃性 UL-94 0.8mm 厚み	V-0 (25)	V-0 (30)	V-0 (35)	V-0 (39)	V-0 (25)	V-0 (23)	V-0 (33)	V-0 (37)
ノギ付衝撃強度 (kg・cm/cm)	63	63	61	59	66	64	62	56
成形性	○	○	○	△	○	○	○	△
造粒性	○	○	○	○	○	○	○	○

Example

Phosphorus flame-retardant B-1, Silicone j - r, Elastomer E-1, Flame retardant UL-940.8 mm-thick, An impact resistance with a notch, Moldability, Granulation

property

【0060】

[0060]

【表 4】

[Table 4]

	実施例							
	18	19	20	21	22	23	24	25
燐系難燃剤B-1	6	8	8	8	12	—	—	—
燐系難燃剤B-2	—	—	—	—	—	8	10	14
シリコーンd	2	0.1	4	7	7	2	0.1	7
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エラストマー E-1	8	8	8	8	8	8	8	8
難燃性 UL-94 0.8mm 厚み	V-0 (39)	V-0 (23)	V-0 (19)	V-0 (29)	V-0 (24)	V-0 (21)	V-0 (19)	V-0 (24)
ノッチ付衝撃強度 (kg・cm/cm)	67	58	66	68	63	65	55	56
成形性	○	○	○	○	○	○	○	○
造粒性	○	○	○	○	○	○	○	○

Example

Phosphorus flame-retardant B-1, B-2, Silicone d, Elastomer E-1, Flame retardant UL-940.8 mm-thick, An impact resistance with a notch, Moldability, Granulation property

【0061】

[0061]

【表 5】

[Table 5]

		実施例								
		26	27	28	29	30	31	32	33	34
燐系	B-1	8	8	8	—	—	—	8	8	8
難燃	B-2	—	—	—	10	12	14	—	—	—
剤										
シリコン e		2	2	2	2	2	2	2	2	2
PTFE		0.1	2	4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エラストマー E-1		3	3	3	1	5	8	—	—	—
エラストマー E-2		—	—	—	—	—	—	3	—	—
エラストマー E-3		—	—	—	—	—	—	—	3	—
エラストマー E-4		—	—	—	—	—	—	—	—	3
難燃性		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
UL94		(20)	(17)	(18)	(16)	(19)	(30)	(17)	(18)	(19)
0.8mm 厚み										
ノッチ付衝撃難燃度		65	64	63	54	62	59	60	55	65
kg・cm/cm										
成形性		○	○	○	○	○	○	○	○	○
造粒性		○	○	△	○	○	○	○	○	○

Example

Phosphorus flame-retardant B-1, B-2, Silicone e, Elastomer E-1 - E-4, Flame retardant UL-940.8 mm-thick, An impact resistance with a notch, Moldability, Granulation property

【0062】

[0062]

【表 6】

[Table 6]

	実施例				
	35	36	37	38	39
燐系難燃剤 B-1	8	8	8	8	8
シリコーン d	2	2	2	2	2
P T F E	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エラストマー E-1	8	8	8	8	5
有機金属塩 F-1	0.1	—	—	—	—
有機金属塩 F-2	—	0.02	0.4	—	—
有機金属塩 F-3	—	0.02	—	0.05	—
有機金属塩 F-4	—	—	—	—	0.02
難燃性 UL-94 0.8mm 厚み	V-0 (13)	V-0 (14)	V-0 (15)	V-0 (13)	V-0 (14)
ノギ付衝撃強度 (kg・cm/cm)	63	64	62	63	64
成形性	○	○	○	○	○
造粒性	○	○	○	○	○

Example

Phosphorus flame-retardant B-1, Silicone d, Elastomer E-1, Organic metal salt F-1 – f-4, Flame retardant UL-940.8 mm-thick, An impact resistance with a notch, Moldability, Granulation property

【0063】

[0063]

【表 7】

[Table 7]

	比較例							
	1	2	3	4	5	6	7	8
燐系阻燃剤 B-1	8	8	-	-	4	4	8	8
シリコン n	2	-	-	-	-	-	-	-
シリコン s	-	2	-	-	-	-	-	-
シリコン d	-	-	2	7	-	2	-	0.02
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エラストマー E-1	8	8	8	8	8	8	8	8
難燃性 UL-94 0.8mm 厚み	V-1 (62)	V-1 (63)	NR (196)	NR (220)	NR (163)	V-1 (102)	V-1 (71)	V-1 (62)
ノッチ付衝撃強 度 kg・cm/cm	2 4	2 3	7 1	7 2	6 6	6 8	6 0	6 1
成形性	×	×	○	○	○	○	○	○
造粒性	○	○	○	○	○	○	○	○

Example

Phosphorus flame-retardant B-1, Silicone n, s, d, Elastomer E-1, Flame retardant UL-940.8 mm-thick, An impact resistance with a notch, Moldability, Granulation property

【0064】

[0064]

【表 8】

[Table 8]

	比較例						
	9	10	11	12	13	14	15
燐系阻燃剤 B-1	8	8	8	16	16	16	16
シリコーン d	—	0.02	10	—	2	7	10
PTFE	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エラストマー E-1	8	8	8	8	8	8	8
難燃性 UL-94 0.8mm 厚み	V-1 (45)	V-0 (38)	V-1 (47)	V-0 (16)	V-0 (15)	V-0 (22)	V-0 (29)
ノギ付衝撃強度 (kg・cm/cm)	26	30	66	9	10	12	15
成形性	○	○	×	○	○	○	×
造粒性	○	○	○	○	○	○	○

Example

Phosphorus flame-retardant B-1, Silicone d, Elastomer E-1, Flame retardant UL-940.8 mm-thick, An impact resistance with a notch, Moldability, Granulation property

【0065】

[0065]

【表9】

[Table 9]

-1, Flame retardant
Moldability, Granulation

	比較例								
	16	17	18	19	20	21	22	23	24
燐系難燃剤B-1	8	8	8	-	-	-	-	-	-
燐系難燃剤B-2	-	-	-	10	10	10	14	14	17
シリコーンe	2	2	2	2	2	2	2	7	10
PTFE	-	0.03	7	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
エラストマー E-1	8	8	8	-	0.3	12	12	12	12
難燃性 UL-94 0.8mm 厚み	V-2 [12]	V-2 [6]	-	V-0 (14)	V-0 (15)	NR (99)	V-1 (58)	V-1 (81)	V-1 (70)
ノブ付衝撃強度 (kg・cm/cm)	68	68	-	18	22	69	62	64	26
成形性	○	○	-	○	○	○	○	○	×
造粒性	○	○	×	○	○	○	○	○	○

Example

Phosphorus flame-retardant B-1, B-2, Silicone e, Elastomer E-1 - E-4, Flame retardant UL-940.8 mm-thick, An impact resistance with a notch, Moldability, Granulation property

【0066】

実施例1～34に示すように、燐系難燃剤(B) 5～15部、主鎖が分岐構造でかつ芳香族基を持つシリコーン化合物(C) 0.05～8部、繊維形成型の含フッ素ポリマー(D) 0.05～5部およびエラストマー(E) 0.5～10部を添加してなるポリカーボネート樹脂組成物は、燐系難燃剤(B)、シリコーン化合物(C)、繊維形成型の含フッ素ポリマー(D) およ

[0066]

As shown in Example 1-34, the polycarbonate resin composition which adds 5 to 15 parts of phosphorus flame-retardant (B), 0.05 to 8 parts of silicone compound (C) which a main chain is a branched structure and has an aromatic group, 0.05 to 5 parts of fiber-forming fluorine-containing polymer (D) and 0.5 to 10 parts of elastomer (E) showed the superior flame retardance and impact resistance to phosphorus flame-retardant (B), silicone compound (C), fiber-forming fluorine-containing polymer (D) and the polycarbonate resin composition (E)

びエラストマー (E) を併せ持たないポリカーボネート樹脂組成物 (比較例 3～5、7、9、12、16、19) または本発明以外の構造のシリコン化合物を添加したポリカーボネート樹脂組成物 (比較例 1、2) よりも極めて優れた難燃性と衝撃強度を示した。さらに、比較例 10、12～15、19、24 に示すような、燐系難燃剤の添加した際に問題となっているポリカーボネート樹脂組成物の衝撃強度の低下については、本実施例に示すように著しく改善されている。

【0067】

燐系難燃剤 (B) とシリコン化合物 (C) の添加量については、実施例 18～25 と比較例 5～15 に示すように、それぞれ 5～15 部および 0.05～8 部で、良好な難燃性と衝撃強度を兼ね備えるためには、燐系難燃剤 (B) とシリコン化合物 (C) をかかる範囲において併用することが必須条件である。実施例 18、19 と比較例 5～10 の比較から明らかなように、燐系難燃剤 (B) とシリコン化合物 (C) の添加量がそれぞれ 5 部および 0.05 部よりも少ないと (比較例 5) 難燃性に劣り、シリコン化合物 (C) の添加量が規定範囲内で燐系難燃剤 (B) の添加量が 5 部未満であると (比較例 3、4、6)、難燃性が低下し、燐系難燃剤 (B) の添加量が規定範囲内でシリコン化合物の添加量が 0.05 部未満であると (比較

which does not have elastomer (Comparative Examples 3-5, 7, 9, 12, 16, 19), or the polycarbonate resin composition which added the silicone compound of structure other than this invention (Comparative example 1, 2). Furthermore, shown in Comparative example 10, 12-15, 19 and 24, the reduction of the impact resistance of the polycarbonate resin composition which poses a problem when the phosphorus flame-retardant added is improved remarkably as shown in this Example.

【0067】

The additional amounts of phosphorus flame-retardant (B) and silicone compound (C) are 5 to 15 parts, and 0.05 to 8 parts, respectively as shown in Example 18-25 and Comparative Examples 5-15.

In order to have a favorable flame retardance and a favorable impact resistance, it is an indispensable condition to use together phosphorus flame-retardant (B) and silicone compound (C) in this range.

As is evident from the comparison of Example 18, 19 and Comparative Examples 5-10, if the additional amount of phosphorus flame-retardant (B) and silicone compound (C) is smaller than 5 parts and 0.05 parts respectively (Comparative Example 5), it will deteriorate to the flame retardance.

When the additional amount of silicone compound (C) is within a specified range, and the additional amount of phosphorus flame-retardant (B) is less than 5 parts (Comparative example 3, 4, 6), the flame retardance reduces. When the additional amount of phosphorus flame-retardant (B) is a specified range, and the additional amount of a silicone compound is less than 0.05 parts (Comparative Examples 7-

例 7～10)、難燃性または衝撃強度が低下する。また、燐系難燃剤 (B) の添加量が規定範囲内でシリコン化合物 (C) の添加量が 8 部よりも多くなると (比較例 11)、特に成形性に劣るので好ましくない。一方、燐系難燃剤 (B) の添加量が 15 部よりも多くなると (比較例 12～14)、特に衝撃強度の低下が著しく、さらに燐系難燃剤 (B) の添加量およびシリコン化合物 (C) の添加量がそれぞれ 15 部および 8 部よりも多くなると (比較例 15)、衝撃強度のみならず成形性までも低下する。

【0068】

繊維形成型の含フッ素ポリマー (D) は、燃焼時におけるポリカーボネート樹脂のドリップ防止効果が著しく改善され、難燃性向上のために必要不可欠な添加剤である。実施例 26～28 と比較例 16～18 に示すように、繊維形成型の含フッ素ポリマー (D) の添加量は 0.05 ～5 部であり、0.05 部未満であると (比較例 16、17)、燃焼時にドリップが発生し、難燃性が低下する。また、本含フッ素ポリマー (D) を 7 部添加した組成物を作成しようとしたところ (比較例 18)、造粒が極めて困難となり、ペレット化することができなかった。

【0069】

燐系難燃剤 (B) の添加によって、著しく低下する衝撃強度を

10)、a flame retardance or an impact resistance reduces.

Moreover, when the additional amount of phosphorus flame-retardant (B) is a specified range, and the

additional amount of silicone compound (C) increases more than 8 parts

(Comparative Example 11); since it deteriorates especially to moldability, it is not desirable.

On the other hand, when the additional amount of phosphorus flame-retardant (B) increases more than 15 parts (Comparative Examples 12-14), especially a reduction of an impact resistance is remarkable, the additional amount of phosphorus flame-retardant (B) and the additional amount of silicone compound (C) further increase more than 15 parts and 8 parts, respectively.

(Comparative Example 15), not only an impact resistance but moldability reduces.

【0068】

The fiber-forming fluorine-containing polymer (D) is an indispensable additive for a flame-retardant improvement since the drip prevention effect of the polycarbonate resin at the time of combustion is improved remarkably

As shown in Example 26-28 and Comparative Examples 16-18, the additional amount of fiber-forming fluorine-containing polymer (D) is 0.05 to 5 parts.

When it is less than 0.05 parts (Comparative example 16, 17), a drip generates at the time of combustion, a flame retardance reduces.

Moreover, it was going to create the composition which added 7 parts of these fluorine-containing polymer (D)

(Comparative Example 18), a granulation becomes very difficult, it was not able to pelletize.

【0069】

In order to improve the impact resistance which reduces remarkably by addition of phosphorus flame-retardant (B), just addition of silicone

向上させるためには、シリコン化合物 (C) の添加だけでは十分ではなく、さらにエラストマー (E) を 0.5～10 部の範囲において添加することが必須である。実施例 29～31 と比較例 19～24 の比較から明らかのように、エラストマー (E) の添加量が 0.5 部未満であると (比較例 19、20)、難燃性は良好であるものの、衝撃強度の低下が著しく、10 部よりも多くなると (比較例 21、22、23)、衝撃強度は良好であるものの、難燃性の著しい低下が見られ、さらに燐系難燃剤 (B) およびシリコン化合物 (C) を規定範囲を超えて添加した場合 (比較例 24)、難燃性のみならず衝撃強度と成形性が低下した。また、実施例 4、32～34 に示すように、エラストマー (E) の種類を変更した場合においても、良好な難燃性と衝撃性を兼ね備えた組成物が得られた。

[0070]

シリコン化合物 (C) の構造としては実施例 1～17 と比較例 1 に示すように、主鎖の分岐単位、すなわち式 $\text{R-Si-O}_{1.5}$ の単位 (T 単位) および/または式 $\text{Si-O}_{2.0}$ の単位 (Q 単位) が含まれると、これらが含まれないシリコンに比べ (比較例 1)、添加したポリカーボネート樹脂組成物の難燃性、成形性および衝撃強度が大幅に向上し、特に全体のシロキサン単位 ($\text{R}_3\text{-Si-O}_{2\sim 0.5}$) に対して 20 mol% 以上含有するもの (実施

compound (C) is not enough, it is indispensable to further set elastomer (E) in the range of 0.5 to 10 parts, and to add.

The flame retardance is favorable in the additional amount of elastomer (E) being less than 0.5 parts as is evident from the comparison of Example 29-31 and Comparative Examples 19-24 (Comparative example 19, 20).

However, a reduction of an impact resistance is remarkable, when more than 10 parts (Comparative example 21, 22, 23), an impact resistance are favorable.

However, a flame-retardant remarkable reduction is seen, when phosphorus flame-retardant (B) and silicone compound (C) are further added exceeding a specified range (Comparative Example 24), not only a flame retardance but an impact resistance and moldability reduced.

Moreover, as shown in Example 4, 32-34, when the kind of elastomer (E) is altered, the composition which combines a favorable flame retardance and shock property was obtained.

[0070]

As the structure of silicone compound (C), as shown in Example 1-17 and Comparative Example 1, the branch unit of a main chain, i.e., the unit (T unit) of a formula $\text{RSiO}_{1.5}$, and/or the unit (Q unit) of formula $\text{SiO}_{2.0}$ are included, the flame retardance, the moldability, and the impact resistance of the added polycarbonate resin composition improve sharply compared with the silicone in which these are not contained (Comparative Example 1).

The flame retardance, the moldability, and the impact resistance of the added polycarbonate resin composition improve sharply, especially with what contained 20 mol% or more to an entire siloxane unit ($\text{R}_3\text{-O-SiO}_{2-0.5}$) (Example

例 9～12) では、難燃性が一層良好となる。さらに、特に実施例 9 と 12 の比較から明らかのように、これらの分岐単位が特に 30 mol% 以上含有するシリコン化合物 (実施例 9) は、難燃性がさらに向上する。また、これらの分岐単位が 95 mol% より多くなると顕著な難燃効果が発現しにくくなることがある。このように、分岐単位すなわち、式 $\text{RSiO}_{1.5}$ の単位 (T 単位) および/または式 $\text{SiO}_{2.0}$ の単位 (Q 単位) は、全体のシロキサン単位 ($\text{R}_{3-0}\text{SiO}_{2-0.5}$) に対して 20 mol% 以上が好ましく、特に 30 mol% 以上 95 mol% 以下が難燃性、成形性および衝撃強度に対して好ましい。さらに、実施例 10 に示すように、分岐単位として式 $\text{SiO}_{2.0}$ の単位 (Q 単位) を含むものは、式 $\text{RSiO}_{1.5}$ の単位 (T 単位) だけのものと同等の難燃性を示す。

[0071]

また、シリコン化合物 (C) の有機置換基中の芳香族基 (フェニル基) は、実施例 14～17 および比較例 2 に示すように、これらが含有されると、含有されないものに比べ (比較例 2) 添加したポリカーボネート樹脂組成物の難燃性、成形性および衝撃強度が向上し、特に 20 mol% 以上含有 (実施例 14～16) されると難燃性、成形性および衝撃強度は一層良好となり、さらに実施例 14、15 と実施例 16、17 に示すように、40 mol% (実施例 1

9-12), the flame retardance becomes much more favorable.

Furthermore, a flame retardance further improves silicone compound (Example 9) which 30 mol% or more especially of especially these branch units contains as is evident from Example 9 and the comparison of 12.

Moreover, when these branch units increase more than 95 mol%, it may be hard coming to express a remarkable flame retardant effect.

(Thus, a branch unit, i.e., the unit (T unit) of a formula $\text{RSiO}_{1.5}$ and/or the unit (Q unit) of formula $\text{SiO}_{2.0}$, 20 mol% or more is desirable to an entire siloxane unit ($\text{R}_{3-0}\text{SiO}_{2-0.5}$), 30 mol%-95 mol% is especially desirable to a flame retardance, moldability, and an impact resistance.

Furthermore, it is as shown in Example 10, what includes the unit (Q unit) of formula $\text{SiO}_{2.0}$ as a branch unit, shows the flame retardance equivalent to ones of only the unit (T unit) of a formula $\text{RSiO}_{1.5}$.

[0071]

Moreover, as for the aromatic group in the organic substituent of silicone compound (C) (phenyl group), as shown in Example 14-17 and Comparative Example 2, if these are contained, the flame retardance moldability, and an impact resistance of the added polycarbonate resin composition will improve compared with what is not contained (Comparative Example 2).

Especially if 20 mol% or more is contained (Example 14-16), a flame retardance, moldability, and an impact resistance will become much more favorable, furthermore as shown in Example 14, 15 and Example 16, 17, the flame retardance can be sharply improved in 40 mol% (Example 14, 15).

Moreover, if the aromatic group in an organic substituent (phenyl group) increases more than

4、15)で難燃性を大幅に向上することができる。また、有機置換基中の芳香族基(フェニル基)が95mol%より多くなると顕著な難燃効果が発現しにくくなる場合がある。このようにシリコン化合物(C)の有機置換基中の芳香族基(フェニル基)は、20mol%以上が好ましく、特に40mol%以上95mol%以下が、難燃性、成形性および衝撃強度から好ましい。

【0072】

シリコン化合物(C)の末端基については、実施例1~17に示すように、メチル基(実施例1~6、8~10、15~17)、フェニル基(実施例14)、水酸基(実施例7)、アルコキシ基(メトキシ基)(実施例11)を含むものが良好な難燃性、成形性および衝撃強度を示すことがわかる。さらに、実施例5と実施例7の比較から、末端基が水酸基よりもメチル基が、また、実施例9と実施例11に示すように、アルコキシ基よりもメチル基が難燃性に良好である。さらに、フェニル基よりもメチル基が難燃性に良好である。また、エポキシ基(γ-グリシドキシプロピル基)やビニル基を含むものは、特に反応性が強いため、ポリカーボネート樹脂との混練の際に反応が起こり、シリコン化合物(C)がゲル化してしまい、ポリカーボネート樹脂の成形性が大幅に低下し、さらにポリカーボネート樹脂中での分散性も低下するため、十分な難

95 mol%, it may be hard coming to express a remarkable flame retardant effect.

Thus, the aromatic group in the organic substituent of silicone compound (C) (phenyl group) has desirable 20 mol% or more, 40 mol%-95 mol% is especially desirable from a flame retardance, moldability, and an impact resistance.

【0072】

About the terminal group of silicone compound (C), as shown in Example 1-17, the things containing a methyl group (Example 1-6, 8-10, 15-17), phenyl-group (Example 14), hydroxyl group (Example 7), and alkoxy-group (methoxy group) (Example 11) show a favorable flame retardance, moldability, and an impact resistance.

Furthermore, the comparison of Example 5 and Example 7 to the terminal group of a methyl group is more favorable than a hydroxyl group to a flame retardance.

Moreover, it is as shown in Example 9 and Example 11, a methyl group is more favorable to a flame retardance than an alkoxy group.

Furthermore, a methyl group is more favorable to a flame retardance than a phenyl group.

Moreover, since especially ones containing an epoxy group ((gamma)-glycidoxy propyl group) or a vinyl group have a strong reactivity, when it is kneading with a polycarbonate resin, reaction occurs, silicone compound (C) gelatinizes and the moldability of a polycarbonate resin reduces sharply, in order that the dispersibility in a polycarbonate resin may also further reduce, a sufficient flame retardant effect and a sufficient impact resistance are no longer obtained.

Therefore, the terminal group of silicone compound (C) has the most desirable methyl group.

燃効果や衝撃強度が得られなくなる。よって、シリコン化合物 (C) の末端基はメチル基が最も好ましい。

【0073】

本シリコン化合物 (C) の分子量は、実施例 2、3、5、6 からわかるように、成形性と難燃性の点から 5000~500000、特に 10000~270000 が好ましい。

[0073]

As for the molecular weight of this silicone compound (C), 5000-500000 (especially 10000-270000) is desirable from moldability and a flame-retardant point as is understood from Examples 2, 3, 5, and 6.

【0074】

実施例 4 の配合物に、有機アルカリ金属塩 (F) を 0.5 部以下配合することにより難燃性の向上がみとめられた。(実施例 35~39)

[0074]

0.5 parts or less of organic alkali-metal-salt (F) are compounded with the blend material of Example 4.

The flame-retardant improvement was thus observed.

(Example 35-39)

【0075】

【発明の効果】

本発明における難燃性ポリカーボネート樹脂組成物は、燐系難燃剤の添加による衝撃強度の著しい低下を改善し、これまで極めて困難であった難燃性、衝撃強度の両立を達成し、超薄肉成形品用途へ好適に使用可能な難燃性ポリカーボネート樹脂組成物を提供することができる。

[0075]

[EFFECT OF THE INVENTION]

The flame-retardant polycarbonate resin composition in this invention improves a remarkable reduction of the impact resistance by addition of a phosphorus flame-retardant, coexistence of the flame retardance and an impact resistance which has been very difficult is attained, the flame-retardant polycarbonate resin composition which can be suitably used to an ultra thin molding application can be provided.

DERWENT TERMS AND CONDITIONS

Derwent shall not in any circumstances be liable or responsible for the completeness or accuracy of any Derwent translation and will not be liable for any direct, indirect, consequential or economic loss or loss of profit resulting directly or indirectly from the use of any translation by any customer.

Derwent Information Ltd. is part of The Thomson Corporation

Please visit our home page:

WWW.DERWENT.CO.UK (English)

WWW.DERWENT.CO.JP (Japanese)